

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР П. П. БУДНИКОВ и М. И. ХИГЕРОВИЧ О ХИМИЗМЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ГЛИНОЙ И ИЗВЕШЬЮ

Возможность изготовления строительных материалов из глино-известковых смесей посредством гидротермальной обработки в автоклавах была впервые экспериментально доказана в СССР: в 1927 г. один из нас получил глино-известковый кирпич, пропаривая смеси тощих глин и извести в автоклаве при давлении 7—8 ати ⁽¹⁾.

Позднее, развивая теоретические представления П. П. Будникова о химизме взаимодействия между глиной и известью, М. И. Хигерович показал, что необожженные глины способны хемосорбционно связывать гидроокись кальция из водного раствора даже при нормальной температуре, как это видно, например, из результатов опытов с рядовой кирпич-

Таблица 1

Время в днях	0,25	7	28	60
Колич. связываемой окиси кальция в мг на 1 г глины	9,0	12,0	17,8	30,3

ной глиной (Хотьковского месторождения), содержащей (в %): SiO₂ 71,28, Al₂O₃ 15,29, Fe₂O₃ 5,06, CaO 1,6, MgO 1,43, SO₃ 0,48, п. п. п. 4,29 (см. табл. 1).

Взаимодействие глины с известью в тех же условиях сопровождается уменьшением содержания свободной извести и увеличением количества растворимых в соде и в соляной кислоте окислов алюминия и железа, а также кремневой кислоты ⁽²⁾. Так, в твердеющем глино-известковом «тесте» содержание свободной извести, определяемое по спиртово-глицератному методу, а также содержание «растворимых» кремнезема и полуторных окислов изменялось как показано в табл. 2.

Таблица 2

Сроки испытания в днях	Свободн. CaO	Растворим. в 5% Na ₂ CO ₃		Растворим. в 1N HCl		Растворим. в HCl уд. веса 1,12	
		SiO ₂	R ₂ O ₃	SiO ₂	R ₂ O ₃	SiO ₂	R ₂ O ₃
1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
2	0,84	1,9	1,3	2,0	1,3	1,5	1,1
14	0,54	1,4	—	—	—	2,3	1,2
28	0,55	1,6	—	2,7	1,8	2,1	1,3

При автоклавной обработке взаимодействие глины с известью значительно ускоряется. По опытам М. С. Голломбик, Н. Н. Петина и М. И. Хигеровича (1932) удельная электропроводность массы, твердеющей в автоклаве, за 4—5 час. уменьшилась более чем в 3 раза (около $500 \times 10^{-6} \text{ ом}^{-1}$ вместо $1700 \times 10^{-6} \text{ ом}^{-1}$ для нижнекотельской глины с известью и добавкой кварцевого песка), между тем как при нормальной температуре такое снижение электропроводности достигалось только через 2—2,5 мес. Замена запесоченной глины чистой каолиновой при неизменной дозировке добавок песка и извести не повлияла существенно на ход изменения электропроводности во времени.

Вычисление (по величинам электропроводности) средней константы скорости реакции между глиной и известью привело в одном из опытов к следующим значениям: при 25° K = 0,00821 и при 100° K = 0,2236.

Температурный коэффициент константы скорости $K_t + 10/K$, вычисленный по данным опытов, оказался равным 1,55. Этим подтверждается установленный П. П. Будниковым факт особо заметного развития гидравлических свойств глины в результате ее гидротермального взаимодействия с известью, объясняющийся, в частности, существенным ослаблением (в этих условиях) связей между кремнекислородными тетраэдрами и атомами алюминия в алюмосиликатах и образованием гидрокальциевых алюминатов и силикатов (^{3, 4}).

Отмеченные выше данные, а также результаты некоторых дополнительно проведенных нами исследований позволяют следующим образом характеризовать химизм взаимодействия между глиной и известью при гидротермальной обработке.

Глинистое вещество или глинистая субстанция (по Земятченскому (⁵)), т. е. та часть входящих в глину весьма тонких частиц, которые обуславливают пластичность и некоторые другие специфические свойства глины, обычно характеризуется сложным химическим и минералогическим составом. В состав глинистого вещества могут входить кремнезем, окислы железа и алюминия и различные соли, главным образом алюмосиликаты и силикаты. Глинистое вещество представляет собою дисперсную систему минеральных частиц, среди которых преобладают частицы размером меньше 2μ в диаметре (⁶). При высокоразвитой истинной поверхности глинистое вещество способно вступать во взаимодействие с известью. Рядовые глины наряду с собственно глинистым веществом содержат большее или меньшее количество пылеватых частиц и песка, тоже способных при определенных условиях заметно реагировать с известью.

В первые моменты взаимодействия происходит коагуляция глинистого вещества. В опытах по введению извести в водную суспензию глины ее седиментация ускорялась в 30—40 раз. Характерной особенностью сильно концентрированной суспензии глины (глиняного теста) при добавлении извести является значительное уменьшение пластичности, что тоже подтверждает наличие коагуляционных явлений.

Процесс взаимодействия глины с известью является хемосорбционным, на что, в частности, указывает вычисленная величина энергии активации реакции по Аррениусу, составившая 9700 кал на г-мол.

Однако возникновение новообразований происходит при нормальной температуре сравнительно медленно. Так как средний температурный коэффициент реакции взаимодействия глины с известью сравнительно невелик, то для ускорения взаимодействия требуется значительное повышение температуры при сохранении достаточной влажности в системе. Это на практике достигается обработкой глины с известью в заводских автоклавах насыщенным водяным паром при 7—8 ати, т. е. при температуре около 175° . Такой режим в настоящее время общепринят на заводах, изготавливающих искусственные каменные материалы из песка или глины с известью. Исходя из приведенного выше значения температурного коэффициента реакции, можно заключить, что применение более высоких давлений водяного пара, обеспечивающих еще большее повышение температуры в реакционной смеси, будет содействовать дальнейшей интенсификации процессов обработки глины с известью в автоклавах.

Поступило
8 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. П. Будников, Сборн. экспериментальных работ по исследованию глин, М., 1927. ² М. И. Хигерович, Д. С. Новаховская, Сборн. по вяжущим строительным материалам, М., 1936. ³ П. П. Будников, ДАН, 79, № 1 (1951). ⁴ П. П. Будников, О. В. Ключка, ДАН, 90, № 6 (1953). ⁵ П. А. Земятченский, Что такое глина, 1923. ⁶ П. А. Земятченский, Тр. Гос. исслед. керамическ. инст., в. 7 (1927).